

特 許 公 報

④ 公告 昭和 48 年(1973) 5 月 29 日

発明の数 1

(全 10 頁)

1

2

④ 髪に光沢を与えるための液体シャンプー

② 特 願 昭 4 5 - 6 4 9 2 5

② 出 願 昭 4 5 (1 9 7 0) 7 月 2 5 日

優先権主張 ③ 1 9 6 9 年 7 月 2 8 日 ③ アメリ 5

カ国 ④ 8 4 5 5 2 1

⑦ 発 明 者 フランク・ウエスリー・オルソン・
ジュニアアメリカ合衆国ニュージャージー
州ポンプトン・ブレインズ・パン・10
リバー・アベニュー 1 4

同

カール・バッチソン・ロバーツ
アメリカ合衆国ニュージャージー
州フレミントン・エステラ・ドラ
イブ・アールアール 6⑧ 出 願 人 コルゲート・パーモリブ・カンパ
ニーアメリカ合衆国ニューヨーク州
1 0 0 2 2 ニューヨーク市パーク・
アベニュー 3 0 0

⑨ 代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外 2 名

発明の詳細な説明

本発明は、髪をとかす際の性質及び髪の全ての色に対する光沢を改良する為の液体シャンプーに 25 関するものである。このシャンプーは、洗髪用の成分、及び所望の場合には整髪用の成分の外に、鉱油、植物油、動物油、合成油とそれらの混合油とから成る群からの非揮発性油、及び髪の蛍光直接染料とを適当な比率で含む、髪をシャンプーす 30 するための使用に適した、水成洗剤組成物である。

髪のシャンプーに用いるための洗剤組成物には 2 つの型がある。これらの型の一方は、主として髪及び頭の皮膚を洗浄する為に調合したシャンプーを含んでおり、これをここでは、洗髪型シャンプーと称する。これらの組成物には、洗髪中に髪に故意に付着させる成分は含まれないし、あるいは認め得る程髪に付着するような成分は含まれない。他方の型は、その様な成分を含有するいわゆる整髪用シャンプーを含む。本発明は、これらの両方の型のシャンプー組成物に等しく応用可能である。

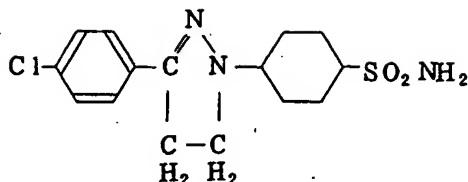
従来の技術には、シャンプーの中に鉱油を使うことが提案されている。その様な提案の一つは、約 3 % までの鉱油の使用であつたが、事実上は、この提案は洗い落とすのが困難という理由で不適当であつた。もう一つの提案は、液体洗剤組成物中に少なくとも 5 % の液体油性物質を用いて、二相系、すなわち水溶液相の上部に明白に区別出来る、澄んだ、分離した層として油相を形成することであつた。この組成物中の本質的な成分は、充 15 分な比率での乳濁液遮断物であり、振盪することにより乳化した後、速かに、かつはつきりと 2 つの相に分離することを保障する。

髪に光沢を与える目的で、シャンプー組成物中に、クマリン型蛍光染料を添加することも、提案された。この提案は、シャンプー組成物中にその染料を存在させることにより作り出そうとして添加された光沢が、鉱油あるいは類似の油が存在しないと、非常に明るい色の髪の場合を除いて、利用者やその他の人々に認められなかつたため、実際のシャンプーには採用されていない。

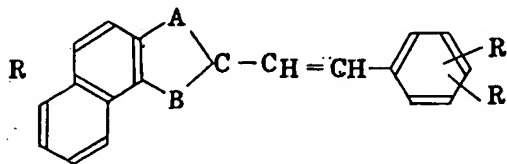
鉱油、植物油、動物油及び合成油から成る群からの油と、髪の蛍光直接染料との両方を適当な比率で含むシャンプー組成物が、髪をとかす際の性質や、注目すべき非常に望ましい光沢や、下記に述べる様なその他の性質をどのような色の髪にも提供できるということが現在発見されている。髪の蛍光直接染料は、事実上無色であり、紫外領域の可視スペクトルの青色端での輻射を放射し、従つて、その染料を含有する基剤は、含有しないものより白く、光沢があるが、本質的な色合いは違わない。この型の適当な染料の例には、次の化学式で表わされるピラゾリン誘導体、

ピラゾリン誘導体、

3



及び次の化学式で表わされるオキサゾール誘導体、



(式中、AとBは異なるものであり、酸素と窒素を表わし、Rはそれぞれ、水素、1ないし6個の炭素有するアルキル、塩素又はフッ素を表わす。)がある。

好ましいオキサゾール染料は、R各々が水素であるものであり、ここでは染料Aという名称で表わすことにする。

これらの染料は1%以下で有効であり、0.01%位の低い割合でも有効である。そしてシャンプー中に、その様な染料を約0.1ないし0.2%以上含有させても、實際上、効果の増加は一般に得られない。

本発明に従つて作られる組成物中に用いられる油は、どれも不揮発性の油であり、本説明中で説明される様な作用をなすのに充分な割合で洗剤組成物中に溶解させることができる。好ましい油は、30 鉱油であり、重炭化水素油よりも軽炭化水素油の方が好ましいが、より好ましいものは、水に溶かした場合に透明で、完全に飽和しており、100°FにおけるSaybolt 粘度が約50~80 cps、(55~65 cpsがより望ましい)であり、25 35 °Cにおける水に対する比重が0.831~0.971で、Cleveland 開放式試験法により得られた引火点が最低280°F、及び燃焼点が最低305°Fである様な鉱油である。ここで提出した鉱油の全部、又は一部を、亜麻仁油、ひまし油、綿の実油、40 アーモンド油、ピーナツ油、ココナツ油、大豆油、及びラノリンエステルやラノリンアルコールやそれらのエチレンオキサイドアダクトの様な、鉱油に溶解性のラノリン誘導体、といった炭素価

4

が105以下の不乾性又は半乾性植物油及び動物油、あるいはオリーブ油に置換えることができる。合成油、すなわち、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、ステアリン酸イソプロピルの様な、約10ないし20個の炭素原子を有する高級脂肪酸のエステルもまた用いることができる。

油、及び螢光染料すなわちオブティカルブライトナーが組成物中に用いられている洗剤系は、洗髪型と整髪型の組成物を含むあらゆるシャンプー組成物に適當である。

洗髪型シャンプー

洗髪型シャンプーのために好ましい洗剤系は、ラウリル硫酸トリエタノールアンモニウムの様な硫酸脂肪アルコールに基づくものである。有機硫酸反応型の他の陰イオン性洗剤、すなわち、硫酸化、及びスルホン化洗剤(それらの適当な混合物も含む)を用いることもできる。例えば硫酸アルキルエーテルを含む1分子当り炭素原子が8~12個の硫酸アルキル(1分子当り炭素原子が12~18個のもの、例えば硫酸セチルやEtO基が1~5個である様な硫酸ラウリルポリエトキシが好ましい、)；アシル基が約8~22の炭素原子を含む様なアシル含有脂肪族化合物、及び特に高級脂肪酸で不完全なエステル化を行つた多価アルコールの硫酸エステル、例えば、モノ硫酸ココナツ油モノグリセリド、モノ硫酸牛脂ジグリセリド、オキシ硫酸化高級脂肪酸エステル(例えば、2・3ジオキシプロパンスルホン酸の及びイソチオン酸の高級脂肪酸エステル)等の水溶性塩の様な少なくとも一分子当り10個の炭素原子(望ましくは約12~16の炭素原子)を含む脂肪族カルボン酸エステル型の洗剤；低分子量アミノ酸の高級脂肪酸アミド、例えば、アミノアルキルスルホン酸のオレイン酸アミド、タウリンのラウリン酸アミド及びその類似物；及び、一般には乾燥力が強いので好ましくないが、スルホン酸アルキル及びスルホン酸アルキル-アシルの洗剤等が挙げられる。アルキルスルホン酸塩は、オレフィンスルホン酸塩とパラフィンスルホン酸塩とを含む。アルキル芳香族スルホン酸塩は、構造中に環を1つ又は多数有し、芳香族環は、ベンゼン、トルエン、キシレン、フェノール、クレゾール、ナフタレン及びその類似物から

5

誘導される。芳香族環上のアルキル置換体は、活性成分が所望の洗剤力を保ちさえすれば、広く変えることができる。環上に存在するスルホン酸基の数は変えることができるが、分子の疎水性部分と、親水性部分との均衡を可能な限り保つために、その様な基を1つ存在させるのが普通である。適当なアルキル芳香族スルホン酸塩の洗剤の特別な例として、芳香族環上の高級アルキル置換体が、デシル、ドデシル、ケリル、ペンタデシル、ヘキサデシル、長鎖脂肪物質から誘導された混合長鎖アルキル、分解パラフィンワックスオレフィン、低級オレフィンの重合物及びそれらの類似物の様な群から成る、枝分れあるいは直鎖であるような高級アルキル芳香族スルホン酸塩が挙げられる。この組の好ましい例は、アルキル基が約8ないし22個、好ましくは約12ないし18個の炭素原子を有する様な、高級アルキル単環アリルスルホン酸塩である。上に詳しく述べた種類の硫酸塩またはスルホン酸塩の洗剤を通常含んでいる、存在し得る他の陰イオン性洗剤としては、脂肪酸及びココナッツせつけんや牛脂せつけんのような脂肪酸置換体の水溶性塩、グリシンやサルコシンやその類似物の様な低級脂肪族アミノ酸の脂肪酸アミドの塩が挙げられる。

これらの種々の陰イオン性洗剤は、アミノアルカリ金属塩やアルカリ土金属塩の様な、水溶性塩の形で用いられねばならない。ナトリウムやカリウム塩及びその類似物は採用するのに適しているが、アンモニウム塩、リチウム塩、アルキロールアミン塩は、それらが一般に水溶液への溶解度が高いので、用いるにはより好ましい。より実際的には、アンモニウム塩、モノエタールアミン塩、ジエタノールアミン塩、トリエタノールアミン塩やそれらの混合物を用いた方がよい。というのはこれらを用いて、特に活性成分として、硫酸高級アルキルや硫酸高級脂肪酸モノグリセリド（及びこれらの混合物）を用いてすぐれた結果が得られたからである。

液体シャンプー組成物中の陰イオン性硫酸塩あるいはスルホン酸塩洗剤の割合は、一般に、少なくとも約5%、普通は10ないし35%の間、好ましくは15ないし25%である。

陰イオン性硫酸塩及びスルホン酸塩型洗剤を含むシャンプー組成物は、一般によこれや油性物

6

質を除去するのに非常に効果的であるので、この作用を和らげる様な他の成分が存在しないと、髪は多小始末におえなくなる。シャンプー組成物中に存在させることのできる緩和成分には、高級脂肪アルコール（エーテルアルコールを含む）や脂肪酸アミド、特に脂肪酸アルキロールアミドの様な非イオン性表面活性剤がある。これらの成分は、シャンプーをする時に生ずる泡の量と性質との両方を改良する様に作用する。脂肪アルコールとアミド中の脂肪アシル基は、1分子当り8から20個の炭素原子のものでよい。用いられるアルコールは分子当り12ないし16個の炭素原子を有するものが好ましく、一方アミドを作るのに用いられる脂肪酸は、脂肪酸の主要部分が1分子当り12ないし14個の炭素原子を有するココナッツ油から誘導されるものが良い。用いられるアルキロールアミドについては、各アルキロール基は、通常約3個の炭素原子から成る。ラウリン酸とミリスチン酸のモノエタノールアミドを用いるのが好ましいが、アシル基中に約10ないし14個の炭素原子を有する脂肪酸のジエタノールアミド及びイソプロパノールアミドは申し分ない。例としては、カブロン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸及びココナッツのモノエタノールアミド、ジエタノールアミド及びイソプロパノールアミドとそれらの混合物である。更にアルキロール基を置換したアルキロールアミドもまた用いることができ、適当な例は、上記のアミドをエチレンオキサイドの1又は2モルで縮合したものである。

使用の際には、この非イオン性物質を、シャンプー組成物中に約10%まで、好ましくは、アルコールの約4%まで、及び脂肪酸アルキロールアミドの約8%まで含ませることができる。

ある場合には、シャンプー組成物を濃密にすることが望まれ、それはヒドロキシプロピルメチルセルロースの様なセルロースエーテルや、塩化ナトリウムの様な電解質を添加することにより、速やかに達成することができる。用いられるセルロースエーテルの割合は、0から約2%までの間で変えることができる。加える電解質すなわち塩の量は、0から約2%までの間で変えることができる。

陰イオン性硫酸塩及びスルホン酸塩洗剤を基にした洗剤組成物のpHを調整して、組成物の

pHを比較的中性に近く、たとえばpH 5~9、好ましくは約6.5~8.5にするのが望ましい。この目的のために、クエン酸の様な酸性物質及びトリエタノールアミンの様な塩基性物質を、適当なpHにするために加えることができる。クエン酸はまた、金属イオン封鎖剤及び緩衝剤としての寄与を持つので、しばしばpHの調整が必要なくても加えられる。一般に所望のpH調整を得るためには最高でも約2%までの、非常に少ない割合の成分でも充分である。

多くの場合において、シャンプー組成物を、黄色、緑、琥珀色、青、等々といった所望の色合に着色するのが望まれる。この目的のために、適当な染料を溶液中に加えることができる。例えば、D&C黄色素1の1%溶液を、上記の型のシャンプー組成物に約0.050%の量加えると、所望の黄色を得ることができる。非常に魅力的な緑色は、約0.2%のFD&C黄色素5(1%溶液)と0.1%のFD&C青色素1(1%溶液)とを用いることにより得ることができる。琥珀色は、約0.075%のD&Cオレンジ色素4(1%溶液)を0.025%赤色素2(0.1%溶液)と共に用いることにより得られる。魅力的な青色は、0.25%のFD&C青色素1(1%溶液)と0.050%D&C赤色素19(0.1%溶液)とを用いることによつて得られる。

染料を組成物中に加えた際には、着色保存剤、例えば2・2'-ジヒドロキシ-4・4'-ジメトキシベンゾフェノンと他のベンゾキノン4置換体との混合物(以後、保存剤Xと呼ぶ)、及び2・4-ジヒドロキシベンゾフェノン(以後、保存剤Yと呼ぶ)、及びこれらの混合物といった紫外線を吸収する化合物を含ませるのが好ましい。これらの物質は少量で非常に効果的であり、一般に約0.025%で、この組成物を、貯蔵中や使用の際に光にさらしておいても、変色から充分保護する。しかしながら、それらは、約0.01ないし0.1%という広い範囲で用いられる。保存剤Xは、青色をのぞく上記の全ての色に適し、青色に対して保存剤Yが望ましい。

洗剤組成物中のバクテリアの成長を阻止する物質を含ませることもまた望ましい。例えば、ホルムアルデヒドUSPがあり、これは約0.1%存在する時効果がある。他の保存剤も用いることがで

きる。

利用者に、美髪用的魅力を与えるために、適当な種類と香りの香料を組成物中に含ませた方がよい。香料は0ないし2%の範囲内で含ませること

ができる。前述の成分を原則的には溶液の形で含む液体基礎剤は水であるが、この一部を、エチル、プロピル及びイソプロピルアルコールの様な、低級脂肪族1価アルコールにより置換えてもよい。ある調合物においては、プロピレングリコールやグリセリンの様な低級脂肪族多価アルコールを用いることができる。アルコールは約0ないし10%の範囲内で含ませてもよい。この組成物を作る際には、水の硬質による変色とかその他の不利な効果をさけるために、脱イオン水を用いた方がよい。

以下の組成は、洗剤として、硫酸高級脂肪アルコールを利用した、本発明に従つて調合されたシャンプーの好適な調合物を説明するものである。

実施例 I

| | % |
|--|---------|
| ラウリル硫酸トリエタノールアンモニウム | 21.0 |
| 中性脂肪アルコール(C ₁₂ -C ₁₆) | 0.9 |
| ココナツツモノエタノールアミド | 5.0 |
| 鉱油-特軽油(extra light) | 2.0 |
| 染料A | 0.1 |
| 染料(Ext. D&C黄色#1、1%溶液) | 0.05 |
| 保存剤X | 0.025 |
| ヒドロキシプロピルメチルセルローズ | 0.95 |
| クエン酸(無水) | 0.25 |
| トリエタノールアミン | 0.7 |
| 塩化ナトリウム | 0.8 |
| ホルムアルデヒドUSP | 0.1 |
| 香 料 | 0.5 |
| エチルアルコール(SD40) | 7.0 |
| 脱イオン水 | q. s. |
| | 100.000 |

この組成物の pH は約 7.0 であり、粘度は 77 F における No. 5 Raymond 流速計の試験によると 4.5 ± 0.5 秒であつた。

洗剤として、ラウリル硫酸トリエタノールアミンを基にした、もう一つの満足すべき調合は、実施例 II に従つて調合される。

実施例 II

| | % |
|------------------------------|---------|
| ラウリル硫酸トリエタノールアミン | 19.0 |
| ラウリン—ミリスチンエタノールアミン | 5.0 |
| 鉱油—特軽油 | 1.0 |
| 染料 A | 0.1 |
| 染料 (Ext D & C 黄色 # 1, 1% 溶液) | 0.05 |
| 保存剤 X | 0.025 |
| ヒドロキシプロピルメチルセルロース | 0.6 |
| 塩化ナトリウム | 0.8 |
| クエン酸 (無水) | 0.25 |
| トリエタノールアミン | 1.45 |
| ホルムアルデヒド USP | 0.1 |
| グリセリン | 1.0 |
| プロピレングリコール | 3.0 |
| 脱イオン水 | q. s. |
| | 100.000 |

この組成物は約 7.5 の pH を有し、粘度は実施例 I の場合とほぼ同じである。

説明した型の組成物中に、鉱油と蛍光染料が含まれるということは、髪をとく際の性質を改良するとか、より良い外観を与えるといったことを含めた、数多くの望ましい効果を有する。外観の良さは、いわゆる半頭試験 (half-head test) により証明することができる。この試験では、熟練した技術者が、一人の婦人の頭の片側の髪を、鉱油と蛍光染料を含む組成物で洗い、もう片側の髪を、鉱油と蛍光染料を含まないことを除いては全く同じ組成物で洗う。片側の髪をシャンプーし

ている間、もう片側の髪が混ざらないように注意する。シャンプーし終つたら、髪をセットし、乾燥させ、ローラーを除き、中央で髪を 2 つに分け、各々の側に髪をとかしおろす。10 人の婦人の審査員が、日光中、間接的日光中、蛍光中及び紫外光中で、各被実験者を観察する。審査員達は、頭のどちら側が好ましいか、もし優劣がつけられない場合にはその様に述べるように求められる。例えば、各々ブロード、赤、褐色、黒の 4 人の婦人被実験者を使つて行つたある試験の場合には、頭の片側ずつに 2 種のシャンプーをそれぞれ茶さじ 12 杯用い、髪をぬらしたり、ゆすいだりするのには、水道水を用いた。この試験の結果は、表 I で与えられ、鉱油と蛍光染料を含むシャンプーは、"active" と指摘され、それらを含まない同じ組成物は "placebo" と指摘された。

表 I

| 色 | active とした票 | placebo とした票 | 優劣つけがたし |
|------|-------------|--------------|---------|
| ブロード | 24 | 10 | 6 |
| 赤 | 33 | 4 | 3 |
| 褐色 | 24 | 11 | 5 |
| 黒 | 16 | 15 | 9 |
| 合計 | 97 | 40 | 23 |

審査員達により観察された髪の様相の差が事実であるということには高度の信頼性がある。このデータを、Dixon と Massey が、Introduction to Statistical Analysis, Chapter 17 及び Appendix の表 A-10a で説明した様に、統計的記号試験 (Statistical sign test) にかけると、全結果の信頼度は 99% である。

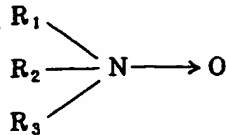
数多くの使用者に、波等自身が好んで用いていた市販シャンプーと比較するために、波等の通常のシャンプーを行う操作法により、"Bright Side" として特定された本発明の試験シャンプーを使用させ、この製品を同一の製品試験で調べた時には、鉱油とオプティカルブライトナーとを含む組成物の方が、その有する数多くの属性、すなわち、以下に述べる様な事からを含めた "Bright Side" 調合物の有するいくつかの属性

| 11 | | 12 | | | |
|---|-------|--|--------|--------|--------|
| のために、市販のシャンプーより優れていることが見出された。 | | 実施例 | Ⅲ % | Ⅳ % | Ⅴ % |
| 属 性 | 採沢の比 | | | | |
| 髪に光沢を与える | 2 : 1 | 5 酸化ミリスチルジメチルアミン | 12.0 | 12.0 | 6.0 |
| 髪の持つている色を強調する | 2 : 1 | 塩化牛脂アミドプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウム | 3.0 | 3.0 | 0.5 |
| 泡だちがよい | 3 : 2 | | | | |
| 髪の色に自然の輝きを残す | 3 : 2 | 10 N-ラウリル-ミリスチルベータアラニン | 3.0 | 3.0 | 8.0 |
| 更に、鉱油とオブテカルブライトナーとを含む製品で洗った髪は、湿っている場合および乾燥している場合のひつかかりの除去、くしのすべり易さ、及び髪をとかす際に耳ざわりな音を減少させるという点で非常な改良を与える。 | | ラウリン-ミリスチンジエタノールアミド | 3.0 | 4.0 | 1.6 |
| 整髪型シャンプー | | 可溶性タンパク | 1.5 | 1.5 | |
| 本発明のシャンプーはまた、基剤として、鉱油とオブテカルブライトナーを含んだ整髪型シャンプーを利用して作ることができる。洗髪型シャンプーを使用している人々は、髪が静電的に荷電して、個々の髪の毛が互に反発し合う状態にあるか、あるいは単に髪をとかしただけでその様な荷電状態が生ずることを知っている。どちらの場合にも、髪は処理に困難であり、その様な場合には、湿り気のある髪のとかし易さを改良し、静電荷を減少させるために、シャンプーした後で市販のクリームリンスが用いられてきた。整髪型シャンプーの目的は、別にクリームリンスを用いる必要をなくすことであるが、しかし経験によれば、その様なシャンプーを用いる洗い、十分にゆすぎ、湿った状態とてかすと、くしの上に望ましくない泡が生じてしまう。本発明は、この困難を本質的克服し、鉱油とオブテカル染料の存在の効果と結びつけて、湿気のある髪のとかし易さと光沢とを改良する。 | | 15 クエン酸(無水) | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | | 鉱油-特軽油 | 0.5 | | 2.0 |
| | | オリーブ油 | | 1.5 | |
| | | 染料 A | 0.1 | 0.1 | 0.1 |
| | | 20 可性ソーダ(pH 9に調整するため) | q.s | q.s | q.s |
| | | 脱イオン水(染色、香料、安定剤、保存剤の様な添加物を含むもの、及び含まないもの) | q.s | q.s | q.s |
| | | 25 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |
| | | 実施例Ⅲ、Ⅳ及びⅤにより、これらの整髪シャンプーが、酸化高級アルキルアミン表面活性剤、両性表面活性剤及び陽イオン表面活性剤から成る洗剤の組合せを含むことがわかるであろう。これらのシャンプーのpHは、約5ないし9.6の範囲内で調整されるが、約8.9ないし9.2が望ましい。望ましいpHの範囲にあるこれらのシャンプーは、 | | | |
| | | 35 髪に用いられる物質、特に樹脂型ヘアスプレーとよく適合し、また漂白剤、髪をウェーブしたりあるいはのぼしたりする組成物、日光や海水にさらす、等々によつていたんだ髪に用いるのに、全く適している。皮膚の普通のpHにはほぼ等しい、5 | | | |
| | | 40 ないし7の範囲内の低いpHにおいては、pHが下がると塩から酸型に変化する様ないくつかの化合物が、シャンプー中に、多かれ少なかれ酸性化した形で存在するであろう。すなわち、以後Mとして定義されるものは、いわゆる陽イオンと水素 | | | |

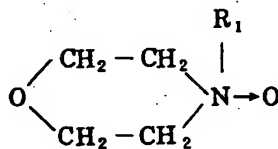
13

とを含む。

適当な酸化高級アルキルアミンは、次の化学式を有するものである。



式中、 R_1 は平均して約12ないし20個の炭素原子(望ましくは約13ないし16)を含む高級アルキル基であり、 R_2 と R_3 は各々、炭素数1ないし4個を有するアルキル及びヒドロキシアルキル基を含む群から選択されたラジカルを表わすか、あるいは、 R_2 と R_3 は酸素と窒素と共に例えば次の様なヘテロ環状モルフォリノ基を形成する。



含まれることのできる代表的な高級アルキル基は、デシル、ラウリル、ミリスチル、セチル、ステアリル、アイコシル又は約10ないし20個の炭素原子を有する他の高級アルキル基であり、例えば牛脂、水素化した牛脂、ココナツ油等から誘導される。高級アルキル基中の炭素原子数が平均約15以上である酸化アミンは、髪をシャンプーする際に発生する泡が、ごく小さな大きさの泡から成るクリーム状の様相を有する組成物を与える。最も望ましくは、 R_2 と R_3 がメチル基の場合であるが、他の基、例えばエチル、ヒドロキシエチルあるいはヒドロキシプロピルを、1つ又は両方のメチル基と置換えてもよい。

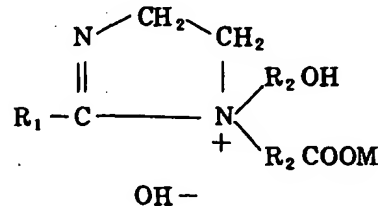
本発明に用いることのできる、水溶性、両性表面活性剤は、一般に、少なくとも1つの陽イオン性基、例えば、非第4級窒素、第4級窒素あるいは第4級磷に対して直接あるいは間接的に結合した、炭素数が約10ないし20個の疎水性アルキル基、及び少なくとも1つの陰イオン性水溶性基、例えば、カルボン酸、スルホン酸、硫酸、フオスフオン酸及び、あるいはそれらの塩を分子の形で含む。アルキル基は直鎖でも枝分れでもよ

14

く、また、特有の陽イオン原子は、ヘテロ環状環の部分でもよい。

適当な両性洗剤の例には、アルキルベーターアミノプロピオン酸塩、 $R_1 N(H) C_2 H_4 COOM$

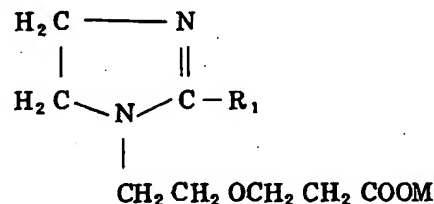
5 アルキルベーターイミノジプロピオン酸塩、 $R_1 N(C_2 H_4 COOM)_2$; 及び次の化学式、



(式中、 R_1 は炭素数が約10ないし20のアルキル基、 R_2 は炭素原子を1ないし4個含むアルキレン基かあるいはヒドロキシアルキレン基、及びMは水溶性陽イオン、例えば、アルカリ金属、アンモニウム又はアルキロールアンモニウムである。)を有し、商品名“Miramol”のもとに販売されている長鎖イミダゾール誘導体がある。

アミノプロピオン酸塩とイミノジプロピオン酸塩の高級アルキル基は、例えばココヤシの脂肪アルコール、ラウリルアルコール、ミリスチルアルコール、ステアールアルコール、ステアールアルコール、あるいはこれらのアルコールの混合物から誘導されることができ、一方イミダゾール誘導体の高級アルキル基は、ココナツ油又は牛脂から誘導される。望ましい洗剤は、N-ラウリルベーターアミノプロピオン酸ナトリウム、N-ラウリルベーターイミノジプロピオン酸ナトリウム、及び2-ラウリル-シクロイミジウム-1-ヒドロキシル、1-ヒドロキシーエタン酸、1-エタン酸とのナトリウム塩である。

その他の適当な両性、イミダゾール洗剤は、次の構造を有する。

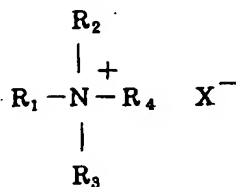


ここで、 R_1 は炭素原子が7ないし17個の高級非環状基であり、Mは可溶性陽イオン、例えば

15

ナトリウム、カリウム、アンモニウム、及びモノジ、又はトリアルキロールアンモニウムである。この非環状基は、ココナツツ脂肪酸（8ないし18個の炭素原子を含む脂肪酸の混合物）、ラウリン脂肪酸、及びオレイン脂肪酸から誘導でき、炭素数7ないし17のアルキル基が望ましい非環状基である。その様な洗剤は、高級脂肪酸とヒドロキシアルキルアルキレンポリアミン、例えば、ベーターヒドロキシエチルエチレンジアミン、との反応生成物を脱水素し、そこで得られた物質を、¹⁰ (1) 米国特許第2267965号で説明される通りに中和し、次にそこでできたイミダゾリンを、フランス特許第1412921号中で示される様に、アクリル酸と反応させ、続いて中和することによつて得られる。

他の適当な両性洗剤は、次の一般構造を持つスルタイン及びベタイン型のものである。



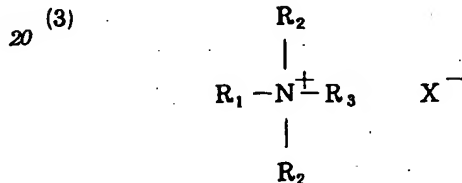
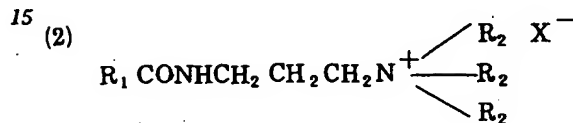
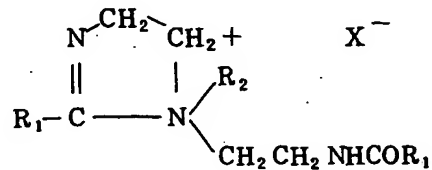
ここで R_1 は炭素原子8ないし18個を含むアルキル基、 R_2 及び R_3 は炭素原子を1ないし3個含む低級アルキル基、 R_4 は炭素原子を約1ないし4個含むアルキレン又はヒドロキシアルキレン基、及び X は、 SO_3^- （スルタイン）と COO^- （ベタイン）とから成る群から選択された陰イオンである。望ましい化合物は、1-（ミリスチルジメチルアンモニオ）酢酸塩と1-（ミリスチルジメチルアンモニオ）-2-ヒドロキシプロパン-3-スルホン酸塩である。

上で述べた様な、分子内で中和されたベタイン及びスルタインを除いては、前述の両性洗剤は、普通ナトリウム、カリウム、アルキロールアンモニウム、又は他の塩の形で与えられる。pH 8.8ないし9.6の水に速やかに溶解し泡立ちやすいこれらの両性洗剤を用いることが望ましく、最も望ましい両性洗剤は、高級アルキルベーターアミノプロピオン酸塩と高級アルキルベータイミノジプロピオン酸塩である。

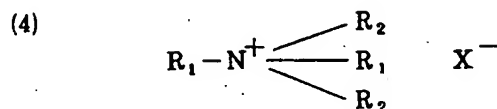
用いられる陽イオン洗剤は、分子中に少なくと

16

も1つの長鎖疎水性基、例えば、炭素数10ないし24個のアルキル基、を有する第4級アンモニウム化合物である。高級アルキル基は、直接第4級窒素に結合させても、あるいはイミダゾール基やアミドプロピル基を通じて間接的に窒素に結合させてもよい。適当な第4級アンモニウム塩は、以下の化学式を有する高級アルキル第4級アンモニウム塩から選択される。



及び



式中、 R_1 は平均炭素数10ないし24を含む高級アルキル又はアルケニル基、 R_2 は炭素原子が1ないし3個のアルキル又はヒドロキシアルキル基、 R_3 は炭素原子1ないし3個のアルキルかヒドロキシアルキル基あるいはベンジル基、及び X は、塩酸、メト硫酸、臭素酸、リン酸、ジアルキルリン酸及び酢酸とから成る群から選択された陰イオンである。望ましい陽イオン性化合物は、2-ステアリル、1-メチル又は1-ヒドロキシエチル、1-ステアリルアミド-エチルイミダゾリニウムメト硫酸塩、及びタロウイル、アミドプロピル、ジメチル、ヒドロキシエチルアンモニウムクロライド（タロウイルは牛脂から得られる C_{14} ないし C_{18} の脂肪酸混合物を表わす）である。

17

この第4級アンモニウム化合物は、pH 9、室温において、水溶液又は分散液で安定なものとして優れており、更によいことには、pH 9、120°Fで少なくとも1カ月間は安定である。望ましい第4級アンモニウム化合物は、前述の条件で不安定なエステル結合を持たないものである。(望ましくは、その他の洗剤成分、及び完全な組成物もこれと同じ安定性要求に合致させるべきである。)水溶性第4級アンモニウム化合物は、塩酸又はメト硫酸($-\text{OSO}_2\text{OCH}_3$)イオンとして最も普通に与えられる。

最も良い結果は、成分の比率が以下の範囲にある時に得られてきている、(範囲はシャンプー組成物の重量%であらわす); 約0.1~10%の水溶性第4級アンモニウム洗剤表面活性剤、望ましくは約1~6%; 約2~20%の水溶性両性洗剤表面活性剤、望ましくは約3~12%(両性物質の酸型として計算したもの); 約1~18%の水溶性酸化アミン洗剤表面活性剤、望ましくは約4~15%。一般に、この混合物中の活性剤の合計量は、約12~30%、望ましくは約15~25%の範囲内である。もちろん、続いて水で希釈するので、より高濃度の形で組成物が与えられる方がよい。

この組成物のpHは、アルカリ金属を用いて、先きに述べたレベルに調整される。水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのような無機塩基がこの目的のために用いることができるのと同様、水溶性アミン、例えば、アルカノールアミン、望ましくはトリエタノールアミンの様な事実上非揮発性ア

ミン、も用いることができる。
この組成物のpHは、水でかなり希釈する場合事実上一定に保たれることが特徴である; 1つの代表的な例では、電気的に測定したpHは、20%の濃度で9.05、10%で9.01、5%で9.00、2%で8.98、そして1%濃度で8.97であつた。

広範囲の粘性を有する組成物は、前述の成分の組合わせから作り出すことができる。しばしば粘度調整成分を加えることが望ましい。粘度増加物として、長鎖脂肪酸アミド、例えばラウリンーミリスチンモノエタノールアミドやジエタノールアミドの様な炭素原子約10ないし16個の脂肪酸のモノエタノールアミド、ジエタノールアミド又

18

はジメチルアミドを用いることができる。組成物の曇り点を低下させるのにも役立つ粘度減少成分として、多価アルコール、例えばプロピレングリコール又はエトキシポリプロピレングリコール又はその様なグリコールの低級アルキルエーテル、の様な水溶性溶媒を用いることができる。その様な成分の比率は、一般に全組成物の5%以下、例えば約1/2~4%である。

水溶性タンパク質をこの組成物中に含ませることもできる。上に述べた組成物中に含まれるこの成分は、本質的には、先きに論じた望ましい種々の効果の保持あるいは改良する一方、髪に対して、カール保持力の改良を与える。化学的には、この成分は、人及び動物の毛、角、皮、蹄、セラチン、コラーゲン及びその類似物の様なタンパク質物質の加水分解により得られる、低分子量ポリペプチドである。加水分解においては、硫酸の様な酸や水酸化ナトリウムの様なアルカリと共に長時間加熱したり、あるいはペプチダーゼの様な酵素で処理することにより、これらのタンパク質は徐々にそれらの成分のポリペプチドやアミノ酸に分解される。加水分解の際には、まず高分子量ポリペプチドが形成し、加水分解を進めた際に、これらは段階的により単純なポリペプチド、トリペプチド、ジペプチド、そして最終的にはアミノ酸へと変換する。タンパク質から誘導されたポリペプチドは、複雑な混合物であることは明らかであり、実際、加水分解物の平均分子量は、アミノ酸数約120から約20000までいろいろあろう。すべての満足すべき加水分解されたポリペプチドは、水溶性であることを特徴とする。可溶性タンパク質を含む組成物中には、平均分子量が15000以下、望ましくは約500ないし10000の範囲の、完全に水溶性であり、ゲル化せず、変性しない様な低分子量の加水分解したコラーゲンをを用いることが望ましい。用いられるタンパク質の量は、約1/2~3%、最も望ましくは約1ないし2%の範囲内で用いるのが望ましい。

整髪型シャンプーの美髮的性質は、洗髪型シャンプーに対して述べた様な、着色染料、顔料及びその他の保存剤、香料、及びその類似物を加えることにより、希望に応じて変えることができる。

整髪型シャンプー中に、鉱油とオプティカルブライトナーとを結びつけて存在させることによる

19

有利な効果は、それらを含んだ洗髪型シャンプーに対して先きに与えられた定性的なデータと比較できる。

両者の型のシャンプーにおいて、組成物中の、鉱質、植物、動物、合成のいずれかの非揮発性油の比率は、所望の効果を生ずるのに十分な量でなければならない。通常少なくとも約0.5%であるが、放置して相の分離を生ずるほどではない。言いかえれば、この油は、溶解させるか、あるいは別の方法によつて、目には一つの相として見えるようになるまで、水溶液相に加えなければならない。その上限は、この油及び他の成分の性質や、水溶液系の比率によつて変えることができる。一般には上限は5%以下、しばしば3%以下であり、効果の最大は約2%である。

この説明及び請求範囲中のパーセントは、完全な組成物の重量に対して与えられる。

本発明は、ある代表的な例と結びつけて例示、説明されてきたが、それらは説明として与えられたものであり、それに制限されるものでない。

20

本発明は、洗剤や、他の成分自体のいずれをも主張するものではなく、その様な成分は当該技術の知識に従つて選択され、処方されることが出来るものである。むしろ、本質的に(1)髪の洗浄、すなわち適当に選択された成分を適当な割合で含んだシャンプーを行なう際に、髪や頭の皮膚から、表面グリース、汚れ、ふけを、逆の影響を与えずに、取除くのによく合う洗髪組成物水溶液と、(2)非揮発性油（鉱質、植物、合成及び又は動物）と(3)光沢と髪をとかす際の性質の改良を達成するための、適当な割合の螢光染料、とから成る組合せを主張するものである。

⑦特許請求の範囲

- 1 (1) シャンプーを行う間に、髪や頭の皮膚を洗浄するための使用に適した水成洗剤組成物、
- (2) 鉱質、植物、動物、及び合成油から成る組から選択される非揮発性油、
- (3) 髪の螢光直接染料、
- とから成る髪をとかす際の性質と光沢とを改良するための液体シャンプー。